

Pagrindiniai pasiekimai kokybinėje molekulių elektroninės sandaros ir cheminių reakcijų teorijoje

V.Gineitytė

Gamtos moksluose teorijoms keliami du pagrindiniai uždaviniai: paaiškinti stebimų objektų savybes ar reiškinių priežastis ir prognozuoti naujus reiškinius ar savybes. Sėkminga teorija turėtų atitikti abu šiuos reikalavimus. Praktikoje, deja, neretai pasitaiko, kad viena iš minėtų funkcijų išsivysto tarsi likusiosios sąskaita, o pastaroji susilpnėja. Tokia situacija stebima šiuolaikinėje molekulių elektroninės sandaros teorijoje, taikant sudėtingus skaitmeninius Hartri-Foko ir joms giminingų lygčių sprendimo metodus. Iš tiesų tokių skaičiavimų tikslumas dažnai jau pasiekia eksperimentinį, o tai įgalina prognozuoti objektų savybes. Kita vertus, dėl iteracinių metodų naudojimo ir skaitmeninių eilučių sumavimo (ypač taikant vadinamąją konfigūracijų sąveiką) paaiškinti gautus rezultatus neretai būna labai sunku. Štai, pavyzdžiui, dviatomių molekulių F_2 , Cl_2 ir Br_2 eksperimentinės cheminio ryšio energijos atitinkamai yra 37.6, 58.0 ir 45.4 kkal/mol. Visai tikėtina, kad pasirinkę pakankamai tikslų skaitmeninį metodą gausime rezultatus, kurie gerai sutaps su minėtaisiais. Tuo pagrindu galėsime prognozuoti kitos giminingos molekulės (sakykim $ClBr$) cheminio ryšio energiją. Tačiau paaiškinti, kodėl būtent Cl_2 turi didžiausią ryšio energiją iš minėtų trijų nebus taip paprasta. Tam reikia žinoti, kaip apilai dviatomės molekulės ryšio energija susijusi su branduolių krūviais ir elektronų skaičiais, o atsekti šią sąsają iš sudėtingų skaičiavimų vargu ar pavyks. Kokybinių molekulių elektroninės sandaros teorijų bei koncepcijų svarba ir susijusi su šia aiškinamąja funkcija.

Optimali kokybinė teorija priklauso nuo nagrinėjamojo objekto ir problemos. Štai, pavyzdžiui, kas tinka dviatomių molekulių atveju gali būti nepritaikoma daugiaatomiams organiniams junginiams. Be to, kokybinės teorijos sudaro tam tikrą hierarchiją pagal tai, koks matematinis aparatas naudojamas ar apilai nenaudojamas. Pastaruoju atveju turime verbalines (aprašomasias) teorijas, kurios sudaro klasikinės chemijos pagrindą. Pavyzdžiu čia gali būti valentingumo teorija. Tačiau verbalinių teorijų galimybės mikropasaulio tyrime matyt beveik išsemtos. Todėl dabar jas pakeičia algebriniais metodais paremtos teorijos. Šių metodų panaudojimas įgalina atsakyti iteracinės uždavinio prigimties. Tam tikslui nuo sprendinių priklausantys fokiano matricos elementai yra pakeičiami algebriniais parametrais išlaikant esminius santykius tarp jų, sąlygotus erdvinės duotosios molekulės sandaros (pavyzdžiui, gali būti įvedami nulinės ir pirmos eilės parametrai). Taip gaunamas vadinamasis modelinis sistemos hamiltonianas. Tuo tarpu sprendžiamųjų lygčių pavidalas išlieka toks pat, kaip ir atitinkamo tikslaus kvantinio metodo, pvz., sekuliarinė lygtis (diagonalizacijos uždavinys). Atlikus tokį iš pirmo žvilgsnio drastišką supaprastinimą, neretai atsiranda net naujų apibendrinimų galimybės, pavyzdžiui, pasiseka suformuluoti bendrą uždavinį tam tikrai giminingų molekulių grupei ar sekai, kas nėra įmanoma taikant tikslius metodus.

Šių eilučių autorei 1987 metais perėjus dirbti į tuometinį Fizikos institutą, pradėta plėtoti kokybinė organinių molekulių elektroninės sandaros teorija. Ankstesnis įdirbis šioje srityje ir kitų autorių darbai, kuriais remtasi, detalai aptarti apžvalgoje [1]. Darbai iš karto pradėti dviem kryptimis, kurios atitinkamai susiję su diagonalizacijos ir blokinės diagonalizacijos uždavinių sprendimais. Aptarsime šias kryptis atskirai.

Pirmosios krypties darbai kilo iš sočiųjų angliavandenilių (vadinamųjų alkanų) fotoelektroninių spektrų analizės. Kaip žinoma, toks spektras visada siejamas su tiriamosios molekulės jonizaciniais potencialais, o pastarieji – su jos fokiano (ar hamiltoniano) matricos tikrinėmis vertėmis. Šios vertės paprastai yra individuali duotosios matricos savybė, priklausanti nuo visų jos elementų. Toks pat individualumas apilai būdingas ir stebimiems atskirų molekulių spektrams. Tačiau alkanų (C_NH_{2N+2}) fotoelektroniniai spektrai pasižymi daugeliu bendrų ypatybių.

Pastarųjų kilmė ir jų sąsaja su panašia tetraedrine šių molekulių lokaline sandara (žiūr. cheminį grafą G_{Ch} , 1 pav.) ir sukėlė susidomėjimą.

Ekspimentiniuose alkanų spektruose yra dvi juostų grupės (zonos) 10–16 ir 17–26 eV srityse. Būtent pastarajai (vadinamai didelių energijų) zonai labiausiai būdingos minėtos bendros ypatybės. Šiai zonai aprašyti pakanka labai paprastų (vieno parametro) modelių hamiltoniano matricių, atvaizduojamų grafais G_H (1 pav.). Šių grafų viršūnės vaizduoja C–C ir C–H chemines jungtis, o ryšiai – artimiausių jungčių porų sąveikas. Todėl buvo sprendžiamos ir nagrinėjamos šių grafų matricių sekuliarinės lygtys [2]. Paaiškėjo, jog tam tikru kintamųjų eliminavimo būdu pradinė $(3N+1)$ -ą lygtį turinti sistema gali būti suredukuota į N lygčių sistemą vaizduojamą grafu G_H^* (1 pav.). Jo viršūnės atitinkantys matriciniai elementai $(\omega_v(\epsilon))$ priklauso nuo energetinio kintamojo (ϵ) ir viršūnės valentingumo (v) tokiu būdu

$$\omega_v(\epsilon) = 3 + (4-v)/\epsilon. \quad (1)$$

Palyginę grafus G_H ir G_H^* matome, jog funkcijos $\omega_v(\epsilon)$ tarsi absorbuoja lokalinę pirmųjų sandarą. Būtent tai įgalino susieti bendras visiems alkanams didelių energijų zonos ypatybes (tame tarpe juostų išsidėstymo panašumą į vienmatės grandinės G_0 spektrą) su lokaline tetraedrine pradinio grafo G_H sandara. Be to, N juostų turinčiai didelių energijų zonai pavyko priskirti grandinėle iš N nuo parametro ϵ priklausančių neortogonalinių orbitalių. Kiekviena iš jų yra lokalizuota ant atitinkamo grafo G_H tetraedro ir yra panaši į metano (CH_4) grafo G_H (turinčio tik vieną tetraedrą) matricos pilnai simetrinę tikrinę funkciją. Pastarasis rezultatas apibendrina paprasčiausią zonos interpretaciją, kai jai priskiriama grandinėle iš N anglies atomų $2s$ tipo atominių orbitalių. Be to, paaiškėjo, jog atitinkamų cheminių grafų (G_{Ch}) matricių sekuliarinės lygtys irgi redukuojasi į tą patį grafą ($G_{Ch}^* \equiv G_H^*$), nors grafas G_{Ch} nėra susijęs su molekulos fokianu ar hamiltonianu. Šis faktas įgalino susieti alkanų fotoelektroninius spektrus su jų chemine formule, o tuo pačiu apibrėžti atskirų jos atomų dalyvavimo fotojonizacijoje laipsnius. Galimybė suredukuoti grafus G_H ir G_{Ch} į tą patį grafą taip pat leido gauti bendras nekanonines jų sekuliarinių polinomų išraiškas per vadinamuosius antros klasės Čiobyševo polinomus $U_p(Q)$ nuo kintamojo Q , susijusio su funkcija $\omega_2(\epsilon)$ ir tuo pačiu su CH_2 tipo pografo sekuliariniu polinomu $q_2(\epsilon)$ [3]. Minėtoji sąsaja tokia:

$$Q = 1/2[\epsilon - \omega_2(\epsilon)] = 1/2q_2(\epsilon) \quad (2)$$

Šių nekanoninių išraiškų pagrindu pavyko nustatyti, jog vadinamosios zonų ribos grafų spektruose sutampa su polinomų $U_p(Q)$ ortogonalumo intervalu kada kintamasis Q patenka į sritį $[-1; +1]$.

Sėkmingai užsirekomendavusi grafų G_H ir G_{Ch} atveju, aptartoji sekuliarinių lygčių redukcijos procedūra buvo pritaikyta ir kitoms sudėtingesnėms kvazivienmatėms sistemoms. Pirmiausia buvo sukonstruota tikslesnė alkanų modelinio hamiltoniano matrica, kurioje be vidutinės artimiausių cheminių jungčių sąveikos buvo įtrauktos ir tolimesnių jungčių porų sąveikos. Tada vietoje grafo G_H gaunama žymiai sudėtingesnė grandinėle, o tuo pačiu ir sudėtingesnė sekuliarinių lygčių sistema [4]. Tačiau šis išplėstinis modelis įgalino sėkmingai nagrinėti visą fotoelektroninį spektrą įskaitant ir mažesnių energijų zoną. Kadangi naujoji redukcijos procedūra tampa ypač paini grandinės galams, buvo apsiribota cikliniu modeliu esant pakankamai dideliams N , gerai tinkančiu polietileno $(\dots-(CH_2)_N-\dots)$ fotoelektroniniam spektrui aprašyti. Vietoje vienos funkcijos $\omega_2(\epsilon)$, naujoji redukuota grandinėle jau buvo charakterizuojama trimis skirtingomis nuo energetinio kintamojo ϵ priklausančiomis funkcijomis, atitinkančiomis pradinį tetraedrą bei jų kaimynines ir tolimesnes poras (vadinamuosius antruosius kaimynus). Būtent pakankamai didelėmis antrųjų kaimynų sąveikomis mažų energijų zonos srityje ir pavyko paaiškinti neįprasto minimumo atsiradimą polietileno dispersinėse kreivėse (žemos simetrijos Briuleno zonos taške) gaunamą skaičiuojant energetinį spektrą kieto kūno teorijos metodais.

Aptartasis kintamųjų eliminavimo metodas sekuliarinėse lygtyse galiausiai buvo suformuluotas kaip bendras metodas kvazivienmačių sistemų hamiltoniano matricių tikrinių verčių lygtims spręsti [5]. Lyginant jį su standartiniais kieto kūno teorijos metodais paaiškėjo, kad naujasis metodas pasižymi priešinga pagrindinių veiksmų tvarka, būtent pradžioje atsizvelgiama į lokalinę

grandinėls sandarą atliekant jos redukciją, o tik po to – į globalinę sandarą (translacinę simetriją) nagrinėjant redukuotosios grandinės rekuliarinę lygtį. Todėl naujasis metodas buvo pavadintas alternatyviuoju. Šios krypties darbai plėtojosi maždaug iki 1998 metų, o vėliau nebuvo tęsiami. Dabar pereikime prie antrosios krypties darbų aptarimo.

Spektrinių reiškinių prigimtis ir atomuose, ir molekulėse panaši. Todėl nenuostabu, jog abiejų sistemų spektrų teorijai pilnai pakanka paprasčiausios (vadinamosios kanoninės) Hartri-Foko lygties. Molekulių atveju ieškomosios vienelektroninės funkcijos skleidžiamos atominėmis orbitalėmis ir ši lygtis virsta aptartąja sekuliarine lygtimi fokiano matricai. Tai vadinamasis kanoninis molekulių orbitalių (MO) metodas. Pažymėtina, jog kanoninė MO paprastai yra delokaluotos po visą molekulę.

Daugiaatomėse organinėse molekulėse greta spektrinių ir kitų visos molekulės savybių tiriamos ir jos lokalinės savybės, pavyzdžiui, cheminiai poslinkiai branduolinio magnetinio rezonanso ir rentgeno-elektroniniuose spektruose. Be to, pirmojo tipo (globalinės) savybės neretai formuojasi iš atskirų atomų grupių (fragmentų) lokaliųjų indėlių sumos, kaip antai dipolio momentas, poliarizuojamumas ir kitos. Galiausiai yra pagrindo manyti, jog dauguma cheminių reakcijų daugiaatomėse sistemose yra lokaliniai reiškiniai. Delokaluotos kanoninės MO nėra optimalios aprašant šias situacijas. Tai ir skatina domėtis galimybe gauti lokalizuotas molekulinės orbitales. Vienas iš kelių siekiant tokio tikslo yra pasitelkti vadinamąją bendrąją (nekanoninę) Hartri-Foko lygtį, turinčią nediagonaliuosius Lagranžo daugiklius. Naudojant atominių orbitalių bazę, ši lygtis gali būti suvesta į blokinę diagonalizacijos (arba tikrinių blokų) lygtį fokiano matricai, o tuo pačiu ir atitinkamai modelinio hamiltoniano matricai. Tokie mažai ištirti uždaviniai ir sudomino šių eilučių autore, sudarydami pagrindą antrajai iš minėtų darbo kryptų.

Paprasčiausias blokinę diagonalizacijos uždavinys formuluojamas taip: Tegu H yra lyginės dimensijos kvadratinė matrica (sakykime, $2n \times 2n$ -matė). Reikia rasti unitarinę matricą C , kuri transformuotų matricą H į blok-diagonalinę matricą E , sudarytą iš dviejų $n \times n$ -mačių blokų E_1 ir E_2 tiesioginės sumos, būtent

$$C^+ H C = E \equiv \begin{vmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{vmatrix}. \quad (3)$$

Blokai E_1 ir E_2 (vadinami tikriniais blokais) irgi yra ieškomi dydžiai. Čia matyti formalus uždavinio (3) panašumas į diagonalizacijos uždavinį antros eilės matricai, tik vietoje tikrinių verčių ieškoma $n \times n$ -mačių tikrinių blokų. Jeigu pradinę hamiltoniano matricą H galima išreikšti nulinės ir pirmos eilės matricų suma, t.y.

$$H = H_{(0)} + H_{(1)}, \quad (4)$$

o nulinės eilės narys $H_{(0)}$ jau yra blok-diagonalus, uždavinį (3) pavyko išspręsti skleidžiant ieškomąją matricą C eilute:

$$C = C_{(0)} + C_{(1)} + C_{(2)} + \dots \quad (5)$$

Be to, laikant matricas H , C ir E sudarytomis iš keturių $n \times n$ -mačių blokų, sprendinį pasisekė išreikšti šiais blokais, neliečiant jų vidinės sandaros [6]. Tokiu būdu atsiranda labai bendras sprendinys, galiojantis bet kokiam parametro n vertei ir bet kokiai matricų $H_{(0)}$ ir $H_{(1)}$ blokų vidinei sandarai.

Pasinaudojus vadinamąja jungčių orbitalių baze (tai yra orbitalės, lokalizuotos ant atskirų molekulės cheminių jungčių) paaiškėjo, jog visų sočiųjų organinių molekulių atitinkamų modelinių hamiltonianų matricos tenkina reikalavimą (4), kuriame $H_{(0)}$ yra blok-diagonalus. Be to, visos šios matricos gali būti užrašytos bendra forma, kurioje vienos molekulės matrica nuo kitos molekulės matricos skiriasi blokų dimensija n ir jų vidine sandara. Todėl aptartasis bendras blokinę diagonalizacijos uždavinio sprendinys buvo tiesiogiai pritaikytas bendram lokalizuotam sočiųjų organinių molekulių kvantmechaniniam aprašymui sukurti [6]. Lokalizuotos molekulinės orbitalės čia gaunamos iš matricos C parenkant eilutėje (5) nulinės eilės narį $C_{(0)}$ sutampantį su vienetine matrica I . Tačiau tai yra tik viena minėtojo aprašymo dalis.

Panašiu būdu (t.y. $n \times n$ -mačiais blokais) pavyko išspręsti ir lygčių sistemą atitinkamam viendalelinės tankio matricos atvaizdai P . Panaudoję pažymėjimą $P-I=Y$, minėtąją lygčių sistemą galima užrašyti taip

$$[H, Y]_- = 0, Y^2 = I, \text{Spur } Y = 0 \quad (6)$$

kur pirmosios formulės kairėje pusėje yra matricų H ir Y komutatorius. Ši lygtis gaunama iš Dirako lygties nuo laiko nepriklausančiam hamiltonianui. Antroji ir trečioji (6)-osios sistemos lygtys atitinkamai seka iš idempotencijos reikalavimo tankio matricai ir krūvio tvermės sąlygos. Pasirodė, jog uždaviniai (3) ir (6) yra glaudžiai susiję [6], o jų sprendiniai (matricos C ir P) išreiškiami tarpusavyje proporcingais blokais. Tokiu būdu buvo nustatyta paprasta sąsaja tarp lokalizuotų MO ir elektroninio tankio pasiskirstymo, vėliau įgavusi platų pritaikymą įvairioms cheminėms problemoms spręsti. Taip pat pažymėtina, jog matricų C ir P eilučių nariai ($C_{(k)}$ ir $P_{(k)}$, kur k yra nario eilė) buvo išreikšti tam tikromis universaliomis $n \times n$ -matėmis matricomis $G_{(k)}$, kurių elementai interpretuojami kaip tiesioginės (per erdvę) ir netiesioginės (per jungtis) bazinių orbitalių sąveikos. Pasirodė, jog šios sąveikos yra universalūs terminai, kuriais galima aptarti ne tik molekulių elektroninę sandarą, bet ir chemines reakcijas.

Kaip paaiškėjo gerokai vėliau, reikalavimą (4) su blok-diagonaliu (ar net diagonaliu) nariu $H_{(0)}$ tenkina ir daugelio kitų tipų molekulių modelinių hamiltonianų matricos (žiūr. apžvalgą [7]). Tam reikia tik tinkamai parinkti pradines bazines orbitales. Todėl pastarasis lokalizuotas aprašymas buvo plėtojamas toliau. Buvo nustatyta, jog tankio matricos atvaizdą P galima gauti iš projektoriaus į užimtų nekanoninių MO poerdvį [8]. Tokiu būdu yra patenkinamas bendras MO metodo reikalavimas. Buvo taip pat panagrinėta pilna sistemos energija (E) apibrėžiama taip

$$E = \text{Spur}(PH) \quad (7)$$

Kai matricos H ir P yra išskleistos eilutėmis, pilna energija E irgi yra eilutė, kurios k -tasis narys susideda iš dviejų komponenčių $E_{(k)}^{(\alpha)}$ ir $E_{(k)}^{(\beta)}$ sumos. Šios komponentės atrodo taip

$$E_{(k)}^{(\alpha)} = \text{Spur}(P_{(k)}H_{(0)}), \quad E_{(k)}^{(\beta)} = \text{Spur}(P_{(k-1)}H_{(1)}) \quad (8)$$

ir susiję su tiesioginiu ($E_{(k)}^{(\beta)}$) ir antriniu ($E_{(k)}^{(\alpha)}$) perturbacijos indėliu į pataisą $E_{(k)}$. Be to, minėtiems indėliams pavyko gauti tokį tarpusavio sąryšį [9]

$$(k-1) E_{(k)}^{(\beta)} = -k E_{(k)}^{(\alpha)}, \quad (9)$$

rodantį, jog pilna pataisa $E_{(k)}$ gali būti išreikšta tiek per $E_{(k)}^{(\alpha)}$, tiek ir per $E_{(k)}^{(\beta)}$. Sąsaja (9) sėkmingai pasitarnavo išreiškiant molekulinės sistemos stabilizacijos energiją dėl perturbacijos $H_{(1)}$ per atitinkamą elektroninio tankio pasiskirstymą [9]. Aptartieji rezultatai, kaip visuma, buvo pavadinti perturbacine nekanonine molekulių orbitalių teorija [7] (iš analogijos su žinoma perturbacine MO teorija, besiremiančia kanoniniu MO metodu).

Tolesnė šio darbo plėtra vyko keliomis kryptimis. Pirmiausiai uždavinys (3) buvo apibendrintas neortogonalų bazinių orbitalių atvejui. Tada prie (3)-iosios sąlygos pridėdamas sanklotos integralų matricos S suvedimo į vienetinę matricą reikalavimas, būtent

$$C^+SC = I \quad (10)$$

Ieškomosios matricos C , E_1 ir E_2 dabar jau išsireiškia ne tik matricos H , bet ir matricos S blokais [8]. Dėl gautų išraiškų sudėtingumo šis uždavinys platesnio pritaikymo neigavo.

Kitas svarbus apibendrinimas susijęs su perėjimu prie bet kokio tikrinių blokų skaičiaus uždavinys (3). Bendras jo pavidalas išlieka toks pat, tačiau dešinėje lygties pusėje atsiranda tiesioginė tikrinių blokų E_1, E_2, \dots, E_M suma, kurių kiekvienas bendru atveju gali būti skirtingos dimensijos. Kai galioja reikalavimas (4), kuriame $H_{(0)}$ irgi yra analogiškos sandaros blok-diagonali matrica (čia turima omenyje, jog jos blokų dimensijos sutampa su E_1, E_2, \dots, E_M submatricų dimensijomis), pavyko suformuluoti bendrą perturbacijų teoriją [7, 10], kur vietoje įprastų viendimensinių dydžių (tikrinių verčių ir tikrinių funkcijų skleidimo koeficientų C_{ik}) atsiranda matricos. Kadangi pastarosios tarpusavyje nekomutuoja, tai naujoji teorija buvo pavadinta nekomutatyviaja Relėjaus–Šredingerio perturbacijų teorija. Ji gali būti suformuluota ir operatorine

forma. Ši teorija buvo sėkmingai pritaikyta ieškant sudėtingos kvazivienmatės sistemos atskirų posistemų efektyviųjų hamiltonianų [11].

Šiame kontekste svarbią vietą užima vadinamųjų alternantinių konjuguotųjų angliavandenilių modelinio hamiltoniano matrica \tilde{H} . Ji atrodo taip

$$\tilde{H} = \begin{vmatrix} 0 & B \\ B^+ & 0 \end{vmatrix}, \quad (11)$$

kur B yra kvadratinė $n \times n$ -matė submatrica (blokas), o B^+ - jos kompleksiskai sujungtinė matrica.

Matrica \tilde{H} netenkina reikalavimo (4) ir todėl atitinkamas uždavinys (3) yra išsigimusių perturbacijų teorijos atvejo dviems lygmenims matricinis analogas. Toks uždavinys irgi buvo išspręstas (beje, ne perturbaciniu, o tiesioginiu būdu) [12]. Matricos \tilde{H} tikriniai blokai išreiškiami taip

$$E_1 = (BB^+)^{1/2}, E_2 = -(B^+B)^{1/2} \quad (12)$$

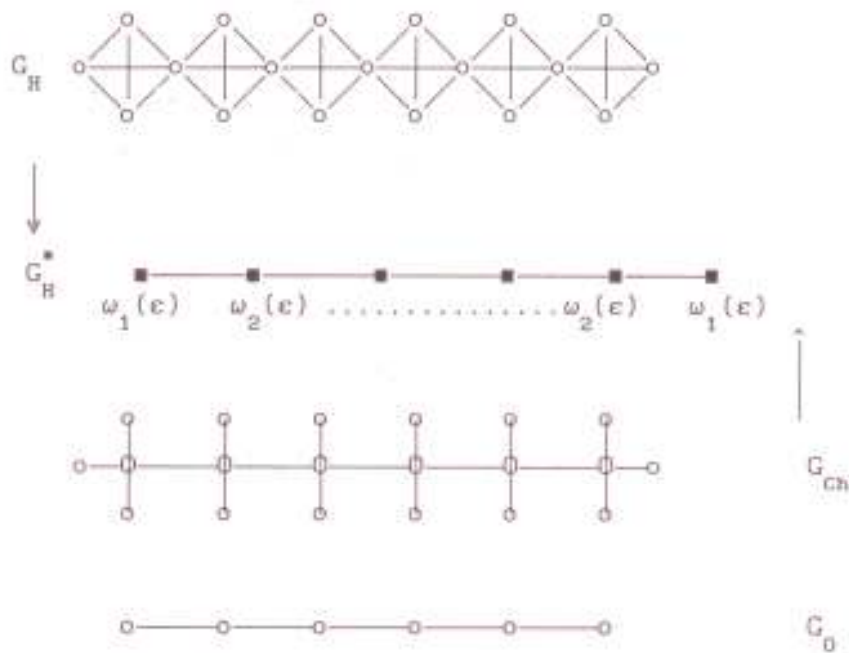
ir susiveda į $+\beta$ ir $-\beta$, kai matricos B ir B^+ virsta viendimensiniu dydžiu β . Sprendinys (12) galioja bet kokiai matricos B dimensijai (n) ir bet kokiai jos vidinei sandarai. Tokiu būdu buvo gautas bendras alternantinių angliavandenilių lokalizuotas aprašymas. Buvo išspręsti ir sudėtingesni (3)-io tipo uždaviniai, tame tarpe perturbuotų alternantinių angliavandenilių hamiltoniano matricoms [13]. Matrica (11) čia vaidina nulinės eilės nario vaidmenį, prie kurio prisideda pirmos eilės matrica $H_{(1)}$.

Įvairūs gautųjų rezultatų taikymai yra išsamiai aptarti apžvalgoje [7]. Prieš baigdami, šiek tiek apsistosisime ties perturbacinės nekanoninės MO teorijos taikymais cheminių reakcijų tyrimuose. Kaip jau minėta, yra pagrindo manyti, jog didelėje organinėje molekulėje vykstančioje cheminėje reakcijoje tiesiogiai dalyvauja tik nedidelis jos fragmentas, vadinamas reakciniu centru. Jo artimiausia aplinka procese dalyvauja netiesiogiai (kaip elektronų donoras į reakcinį centrą arba kaip akceptorius iš jo), ir ši netiesioginė įtaka greitai gęsta tolstant nuo centro. Taikant kanoninę MO metodą, tokios koncepcijos, deja, niekaip neatsispindi. Pritaikius nekanoninę MO teoriją dviems sąveikaujančioms molekulėms [14] paaiškėjo, jog lokaliniai krūvio persiskirstymai tarp jų reakcinių centrų aprašomi žemesnės eilės perturbacijų teorijos eilutės nariais, o persiskirstymai, apimantys ne tik šiuos centrus, bet ir artimiausią jų aplinką – aukštesnės eilės (o tuo pačiu ir mažesniais) nariais. Tokiu būdu gaunamas netiesioginės aplinkos įtakos gesimas tolstant nuo reakcinio centro. Šis rezultatas padėjo pagrindą vadinamam pusiau lokalizuotam cheminių reakcijų tyrimo metodui. Šiuo metodu buvo išnagrinėtos pagrindinės organinės chemijos reakcijos. Sugretinus atitinkamus rezultatus, pavyko suformuluoti universalią atrankos taisyklę šioms reakcijoms per tiesioginių ir netiesioginių orbitalių sąveikų ženklus, būtent reakcija yra leistina kai pagrindinės iš minėtų sąveikų yra vienodo ženklo ir atvirkščiai. Ši taisyklė apima platesnį reakcijų ratą negu gerai žinoma Vudvardo–Hofmano taisyklė.

Literatūra

1. V.Gineitytė, Lietuvos Fizikos Žurn., 34, p. 199-223 (1994).
2. V.Gineityte, Int. J. Quant. Chem., 53, p. 245-253 (1995).
3. V.Gineityte, Int. J. Quant. Chem., 60, p. 743-752 (1996).
4. V.Gineityte, Int. J. Quant. Chem., 64, p. 481-497 (1997).
5. V.Gineityte, Int. J. Quant. Chem., 66, p. 717-729 (1996).
6. V.Gineityte, J. Mol. Struct. (Theochem.), 343, p. 183-194 (1995).
7. V.Gineitytė, Lietuvos Fizikos Žurn., 44, p. 219-236 (2004).
8. V.Gineitytė, Int. J. Quant. Chem., 72, p. 559-570 (1999).
9. V.Gineityte, J. Mol. Struct. (Theochem.), 585, p. 15-25 (2002).
10. V.Gineityte, Int. J. Quant. Chem., 68, p. 119-127 (1998).
11. V.Gineityte, Int. J. Quant. Chem., 81, p. 321-331 (2001); Erratum, 82, 262 (2001).

12. V.Gineityte, Int. J. Quant. Chem., 101, p. 274-282 (2005).
 13. V.Gineityte, Int. J. Quant. Chem., 105, p. 232-245 (2005).
 14. V.Gineityte, Int. J. Quant. Chem., 94, p. 302-316 (2003).



1 pav. Heksano molekulės (C_6H_{14}) hamiltoniano matricos grafas (G_H), jos cheminis grafas (G_{Ch}) ir jų bendra redukuota forma ($G_{Ch}^* \equiv G_H^*$). Rodyklėmis simboliškai pažymėtos atitinkamos redukcijos procedūros. Vienmatė grandinė pažymėta simboliu G_0 .